

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-119963

(43)公開日 平成8年(1996)5月14日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 7 D 333/28				
333/12				
C 0 9 K 9/02		B		
G 0 2 B 26/00				
G 0 2 C 7/10				

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 8 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平6-256855

(22)出願日 平成6年(1994)10月21日

(71)出願人 591001514

入江 正浩

福岡県春日市春日公園 1-29-4-404

(72)発明者 入江 正浩

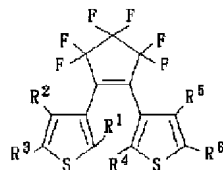
福岡県春日市春日公園 1丁目29番地 4-404

(74)代理人 弁理士 長谷川 暁司

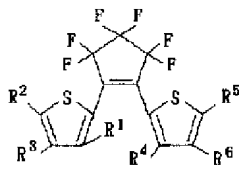
(54)【発明の名称】 ジチエニルエテン系化合物及び該化合物からなるフォトクロミック材料

(57)【要約】 (修正有)

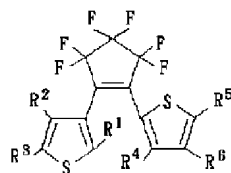
【構成】 下記一般式 (I)、(II) 又 (III) の分子構造を有するジチエニルエテン系化合物及び該化合物からなるフォトクロミック材料。



(I)



(II)



(III)

(各式中、R¹、R⁴ はアルキル基、R²、R⁵ はアルキル基又は水素原子、R³、R⁶ は水素原子又はハロゲン

原子を示す。)

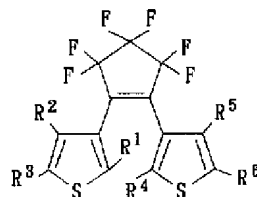
【効果】 結晶状態でフォトクロミック反応性を示すため、高濃度のフォトクロミック性の薄膜を得ることができ、高性能のフォトクロミック材料を得る。

1

2

【特許請求の範囲】

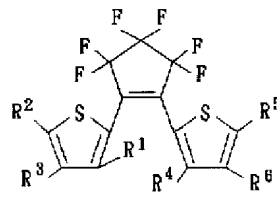
【請求項 1】 下記一般式 (I)、(II) 又は (III) の *



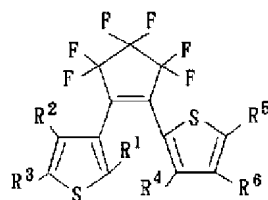
(I)

* 分子構造を有するジチエニルエテン系化合物。

【化 1】



(II)



(III)

(各式中、 R^1 、 R^4 はアルキル基、 R^2 、 R^5 はアルキル基又は水素原子、 R^3 、 R^6 は水素原子又はハロゲン原子を示す。)

【請求項 2】 一般式 (I)、(II) 又は (III) において、 R^1 、 R^2 、 R^4 及び R^5 がメチル基である請求項 1 に記載のジチエニルエテン系化合物。

【請求項 3】 結晶状態でフォトクロミック反応性を示す請求項 1 のジチエニルエテン系化合物からなるフォトクロミック材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、ジチエニルエテン系化合物及びフォトクロミック材料に関する。

【0002】

【従来の技術】 フォトクロミック材料とは、光の作用により状態の異なる 2 つの異性体を可逆的に生成する分子または分子集合体を含む材料をいう。フォトクロミック材料は、その光異性化に伴い光吸収係数、屈折率あるいは誘電率を可逆的に変える。これらの光物性変化が、光メモリ媒体あるいは光スイッチ素子などの光機能材料へ応用されている。これらの目的のため、繰り返し耐久性を有し、かつ熱不可逆なジアリールエテン系化合物、フルギド系化合物等のフォトクロミック分子の開発が進められてきた。現在ジアリールエテン分子については、十分な繰り返し耐久性、熱不可逆性を持つものが得られている (M. Irie, Mol. Cryst. Liq. Cryst. 227, 263 (1993))。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 これらの分子を光メモリ媒体あるいは光スイッチ素子へ応用する際には、吸光度あるいは屈折率が光照射により大きく変化することが要求される。しかし、これまでのフォトクロミック材料はいずれもフォトクロミック分子を固体高分子媒体へ分散させたものであるため、フォトクロミック分子の濃度を上げることが困難で、十分な変化量を得ることができていない問題点をもつ。

【0004】

【課題を解決するための手段】 吸光度あるいは屈折率を大きく光変化させるには、2 つの方法が考えられる。一つは、分子自身の吸光係数あるいは分子屈折率を上げることであり、もう一つは、高分子媒体中への分子分散濃度を上げることである。前者の方法として、強い電子供与基をもつ分子の合成が試みられており、2 万程度の吸光係数をもつジアリールエテン分子が報告されている (入江、酒村、日本化学会第 67 春季年会予稿集)。

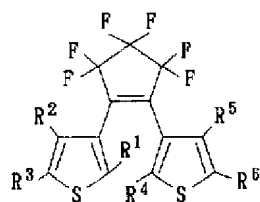
【0005】 本発明者は、後者の方法の究極の状態である媒体を用いない系においてフォトクロミック反応する分子について鋭意探索し、その結果、結晶状態でフォトクロミック反応する特定の複素芳香族置換されたエテン分子を見出した。即ち、本発明の要旨は、下記一般式 (I)、(II) 又は (III) の分子構造をもつジチエニルエテン系化合物、及び結晶状態でフォトクロミック反応を示すジチエニルエテン系化合物からなるフォトクロミック材料に存する。

【0006】

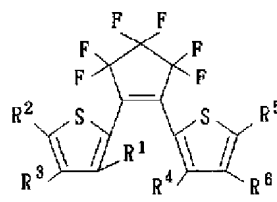
【化 2】

3

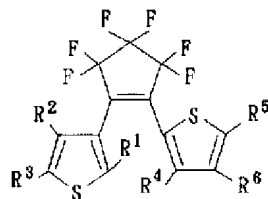
4



(I)



(II)



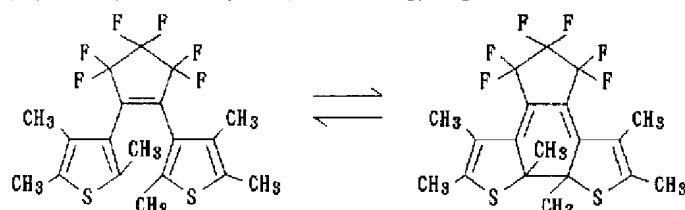
(III)

【0007】(各式中、 R^1 及び R^4 はアルキル基、 R^2 及び R^5 はアルキル基又は水素原子、 R^3 及び R^6 は水素原子又はハロゲン原子をそれぞれ独立して表す。) 以下、本発明を詳細に説明する。フランあるいはチオフ

*性を示す。最も単純なジチエニルエテンはジ(2, 4, 5-トリメチル-3-チエニル)ペルフルオロシクロペンテンであり、これはフォトクロミック反応に伴ない下記の構造変化を起こす。

【0008】

【化3】

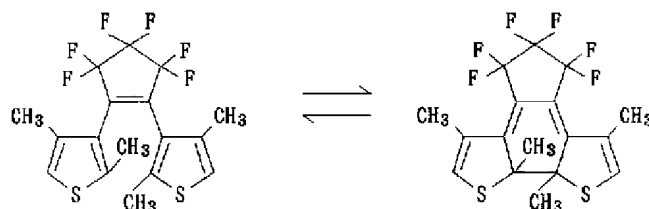


【0009】また、これは、溶液状態ではフォトクロミック反応性を示すが、結晶状態では長時間光照射しても色変化は示さない。一方、下記式(1)及び(2)

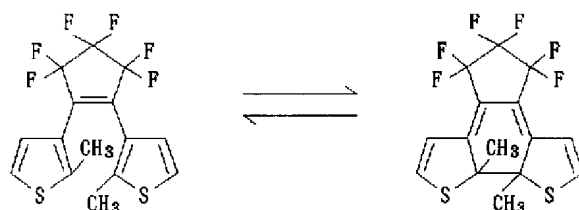
※【0010】

【化4】

※



(1)



(2)

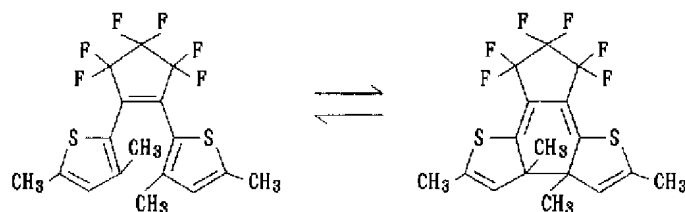
【0011】で表される化合物の白色微結晶に紫外光(波長: 280~360 nm)を照射すると結晶は赤くなり、その赤色は可視光(波長: 470 nm以上)を照

射することにより退色した。この化合物の単結晶を作成し、同様に紫外光、可視光照射を行ったところ、可逆的な着色/退色反応が認められた。着色状態は、熱的に安

5

定であり、室温においては長時間（一週間）放置しても退色は認められなかった。また、100℃に昇温しても退色は確認されなかった。即ち、この化合物は熱不可逆性のフォトクロミック反応性を示した。

【0012】更に、ペルフルオロシクロペンテンへの結合位置を変えた下記式（2）で表される化合物も結晶状*

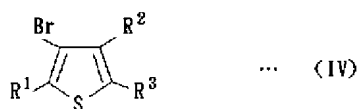


(3)

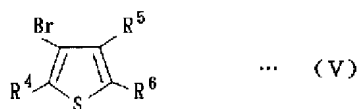
【0014】本発明の一般式（I）、（II）及び（III）において、 R^1 、 R^2 、 R^4 及び R^5 で表されるアルキル基としてはメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、*i*-ブチル基等が挙げられ、 R^3 及び R^6 のハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられる。これらのうち、 R^1 及び R^4 としてはメチル基、 R^2 及び R^5 としてはメチル基又は水素原子、 R^3 及び R^6 としては水素原子又はヨウ素原子が特に好ましい。更に、 R^1 、 R^2 、 R^4 及び R^5 としては、メチル基が好ましい。本発明のジチエニルエテン系化合物は、例えば、下記一般式（IV）、（V）、（VI）又は（VII）で表わされる化合物を、

【0015】

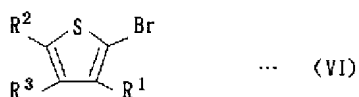
【化6】



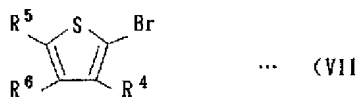
... (IV)



... (V)



... (VI)



... (VII)

【0016】（各式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 及び R^6 は前記定義と同じ。）

乾燥したテトラヒドロフランのような不活性な有機溶媒中、低温下、好ましくは約-60℃、*n*-ブチルリチウムのような強塩基性の化合物を添加して攪拌した後、更にペルフルオロシクロペンテンを加え反応させること

30

*態でフォトクロミック反応性を示した。この場合は、紫外光照射により黄色く着色し、可視光照射により退色した。

【0013】

【化5】

によって製造することができる。必要に応じて、再結晶あるいはシリカゲルカラムクロマトグラフィー等により精製することができる。

【0017】本発明の化合物は、ガラス、プラスチック板等の基板上に結晶成長させ、超薄膜を形成させることができる。また、本発明の化合物は、結晶状態でフォトクロミック反応性を示すため、屈折率変化を大きくとれる導波路や、トランジットな偏光子がつくれるため偏光サングラス等のフォトクロミック材料への応用が可能である。

【0018】

【実施例】以下、本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明はその要旨を越えない限り、実施例により限定されるものではない。

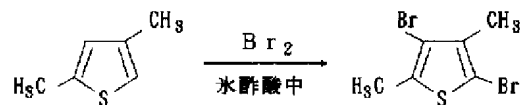
実施例 1

前記式（1）で表される化合物を以下の方法で合成した。

(i) 臭素化

【0019】

【化7】



(A)

(B)

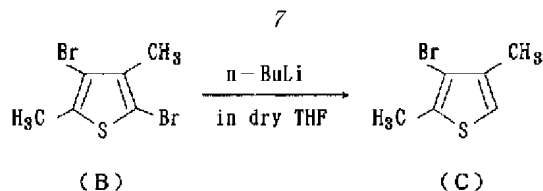
40

【0020】化合物（A）5.0g（44.6mmol）を氷酢酸300mlに溶かし、0℃に冷却後、臭素（97.6mmol）を加えて、終夜攪拌した。これをエーテル抽出し、精製後、化合物（B）を得た（収量：3.5g）。

(ii) 脱臭素化

【0021】

【化8】

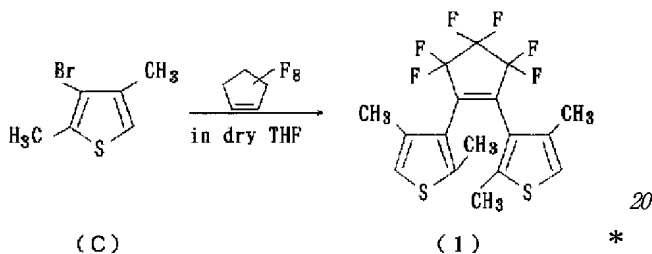


【0022】化合物(B) 1.0g (11.85mmol)を乾燥したテトラヒドロフラン50mlに溶かし、-60℃に冷却後、n-ブチルリチウム8.67ml (14.2mmol)を加えて2時間撹拌した。次いで、水を加えて反応を止め、エーテル抽出し、精製して化合物(C)を得た(収量: 1.08g)。

(iii) ペルフルオロシクロペンテンとのカップリング

【0023】

【化9】



元素分析

	C	H
実験値	51.46	3.62
計算値	51.51	3.53

(C₁₉H₁₄F₆S₂)

【0026】実施例2

実施例1の方法に準じて、下記前記式(2)で表される化合物を合成した。得られた本化合物の物性値は、下記の通りであった。

融点: 68-72℃

¹H-NMR δ (CDCl₃)

1.97 (6H, s, CH₃ 2個)

7.05~7.20 (4H, m)

【0027】実施例3

元素分析

	C	H
実験値	51.31	3.66
計算値	51.51	3.53

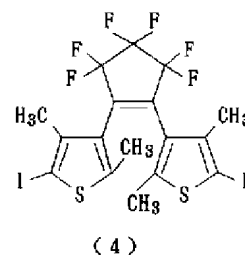
(C₁₉H₁₄F₆S₂)

実施例4

実施例1の方法に準じて、下記一般式(4)で表される化合物を合成した。

【0028】

【化10】



【0029】本化合物の物性値は、下記の通りであっ

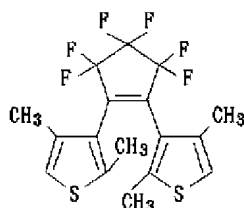
た。

$^1\text{H-NMR } \delta$ (CHCl_3)

1. 7.5 (6H, s, CH_3 2個)

2. 2.5 (6H, s, CH_3 2個)

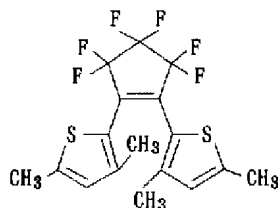
実施例5



(1)

【0031】この単結晶へ紫外光（波長：313 nm）を照射した際の吸収スペクトルの変化を図1に照射前を一点鎖線A、照射後を実線Bとして示す。結晶は、赤色に着色しその吸収極大は530 nmに観測された。この吸収極大位置は、この化合物をヘキサンへ溶解し、紫外光を照射した際に得られた吸収（図1の点線C）と同じであった。このことは、結晶中において下記のフォトクロミック反応が進行していることを示している。この赤色は、可視光（波長：530 nm）照射により退色した。紫外光と可視光の交互照射により、520 nmの吸収は増減を示した（図2）。

【0032】実施例6



(2)

【0034】この単結晶へ紫外光（波長：300～400 nm）を照射した際の吸収スペクトルの変化を図4に照射前を点線A、照射後を実線Bとして示す。結晶は、黄色に着色しその吸収極大は425 nmに観測された。この吸収極大位置は、この化合物をヘキサンへ溶解し、紫外光を照射した際に得られた吸収と同じであった。このことは、結晶中において下記のフォトクロミック反応が進行していることを示している。この黄色は、可視光（波長：410 nm以上）照射により退色した。紫外光と可視光の交互照射により、425 nmの吸収極大は増減を示した。

【0035】

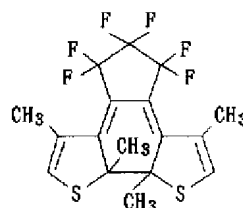
【発明の効果】本発明の化合物は、結晶状態でフォトクロミック反応性を示すため、高分子媒体へ分散させなくとも高濃度のフォトクロミック性の薄膜を得ることがで

*実施例1で合成した式（1）で表される化合物をエタノールに溶解し、溶液析出法により単結晶を作成した。

【0030】

【化11】

*



※実施例5で得られた単結晶を紫外光により着色させた後、偏光顕微鏡下において偏光吸収の結晶角度依存性を測定した。結果を図3に示す。吸収強度は、結晶と偏光の成す角度に依存し、2つのピークを示した。これは、ジチエニルエテンの開環体が結晶中において2つの方向に配向していることを示している。

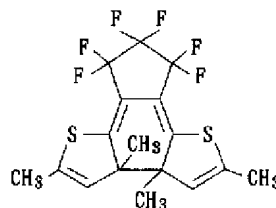
実施例7

20 実施例2で合成した式（2）で表される化合物をエタノールに溶解し、溶液析出法により単結晶を作成した。

【0033】

【化12】

※



き、また、本発明の化合物を用いることにより高コントラストの導波路、偏光サングラス等フォトクロミックな偏光材料を得ることができるため、工業上非常に有用である。

【図面の簡単な説明】

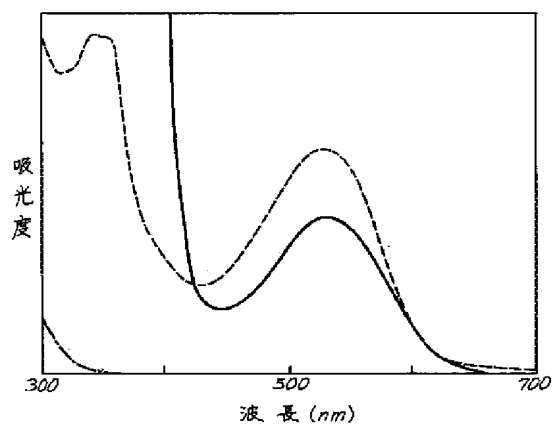
【図1】式（1）で表される化合物の紫外光照射による吸収スペクトルの変化を示す図。

【図2】紫外光（波長：313 nm）及び可視光（波長：530 nm）の交互照射による、式（1）で表される化合物の520 nmの吸収の変化を示す図。

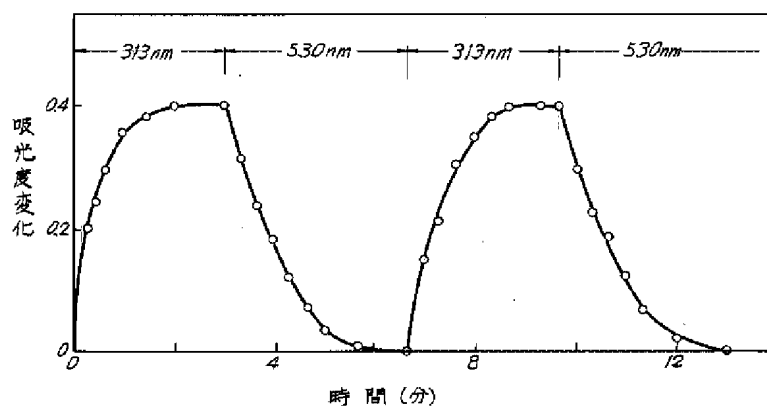
【図3】実施例5で得られた単結晶の530 nmの吸収の、偏光照射による吸収強度変化を示す図。

【図4】式（2）で表される化合物の紫外光照射による吸収スペクトルの変化を示す図。

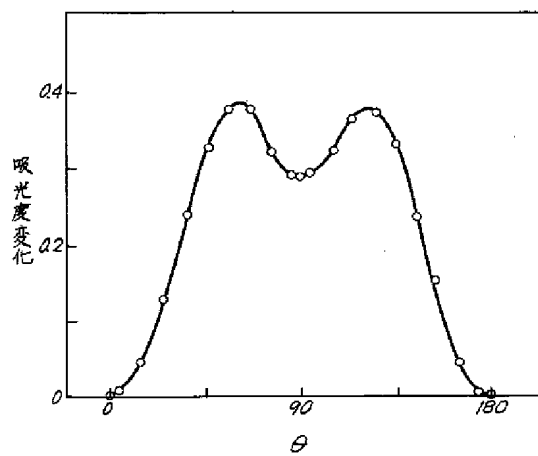
【図1】



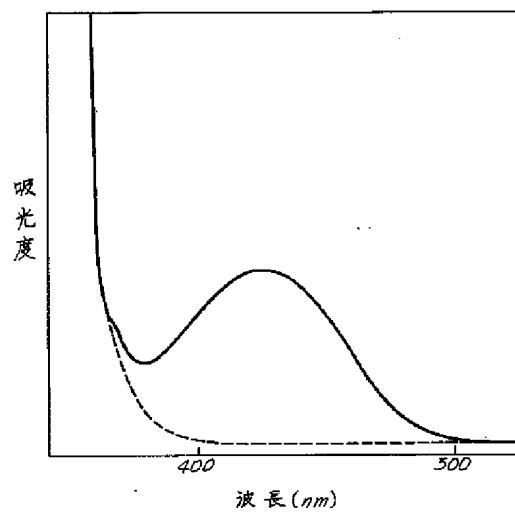
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 2 F 1/01	A			
1/17				
G 1 1 B 7/24	5 1 6	7215-5D		